

中華民國經濟部智慧財產局

PAT10871E

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2004 年 01 月 13 日
Application Date

申請案號：093100772
Application No.

申請人：國立交通大學
Applicant(s)

局長
Director General

蔡練生

2004 3 1
發文日期：西元 年 月 日
Issue Date

發文字號：
Serial No. 09320193960

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日期：

※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

以共價鍵結合之多面體倍半矽氧烷寡聚物/聚亞醯胺之奈米複合材料及其合成方法

Covalently bonded polyhedral oligomeric silsesquioxane/polyimide nanocomposites and process for synthesizing the same

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文)

張俊彥/Chun-Yen Chang

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 韋光華/Kung-Hwa Wei

2. 呂奇明/Chyi-Ming Leu

住居所地址：(中文/英文)

1. 新竹市大學路 1001 號

2. 新竹市大學路 1001 號

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國/R.O.C

2. 中華民國/R.O.C

肆、聲明事項：

☒ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☒ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：92 年 08 月 19 日及 92 年 10 月 28 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 本案未在國外申請

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種共價鍵結合之多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料，該複合材料係由經改質之多面體倍半矽氧烷寡聚物與聚亞醯胺以共價鍵方式鍵結，並成爲一自身排列系統，具有低的介電常數及一定之機械性質。

本發明亦提供一種共價鍵結合之多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料之合成方法，首先形成具胺基之一孔洞型之無機氧化物寡聚物 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS-diamine) 再與雙酸酐 (dianhydride) 反應，或者直接與合成好的聚亞醯胺反應而形成的。

陸、英文發明摘要：

Polyhedral oligomeric silsesquioxane/polyimide nanocomposites with certain mechanical properties and low dielectric constant is synthesized by covalently tethering functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules to polyimide. These nanocomposites appear to be self-assembled systems.

A process for synthesizing said polyhedral oligomeric silsesquioxane/polyimide nanocomposites also is provided, comprising a step of forming porous type polyhedral oligomeric silsesquioxane, and a subsequent step of reacting with dianhydride or directly reacting with synthesized polyimide.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

玖、發明說明：

(一) 發明所屬之技術領域

本發明係關於多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料及其合成方法。該複合材料中之多面體倍半矽氧烷寡聚物為具有奈米孔洞之無機架構，聚亞醯胺可耐高溫及良好機械性質，兩者經特定之方法合成，故可得到一低介電常數但仍具有一定機械性質之複合材料；而其合成方法，首先使具反應性，例如胺基之多面體倍半矽氧烷寡聚物與雙酸酐反應後，再與或者直接與具有可反應官能基之聚亞醯胺反應而形成奈米複合材料。

此一複合材料之應用，並不限於傳統高溫絕緣材料之要求，依其材料性質，例如介電性質，包括微電子、航太科技、半導體元件及奈米科技等產業領域，甚者，其均一的奈米孔洞特性，亦不排除推及其它，例如超微過濾技術之用途。

(二) 先前技術

近年，由於電子元件之微小化、積集密度的增加，使得電路中導體連線數目之不斷增多而形成導體連線架構中之電阻 (R) 與電容 (C) 的寄生效應，其造成了嚴重的傳輸延遲 (R C - delay)，也是成為電路中訊號傳輸速度受限之主要原因。D.D. Denton et al., *J. Mater Res.*, 1991, 6, 2747、B.S. Lim et al., *J. Polymer Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1993, 31, 545 及 S.Z. Li et al., *J. Polymer Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1995, 33, 403 等皆先後揭示過上述的發現。因此在多層導體連線製程中，必須引入具有低電阻率的導線

及寄生電容值 (parasitic capacitance) 的導線間絕緣膜，才能有效地提升晶片之操作速度。在此一技術發展的背景下，一種更好、更可靠之介電材料遂成為此一領域所欲追求的目標，其中聚亞醯胺藉由簡單之旋塗技術而可作為介電中間層材料，以其化學結構具備芳香族、高度對稱性、剛性鏈結構，而有耐熱性（達 500℃ 以上）、抗化學性、高機械強度及高電阻抗等特性而成為首選，然而僅單純的聚亞醯胺材料因其介電常數仍然不夠低（大多在 3.1 至 3.5 之間）而有再加以降低的空間，特別是當微小化而元件及線幅收縮後，導線金屬間如介電係數不夠低，會使得訊號有交錯可能性。

目前用於降低聚亞醯胺介電常數方法之一為改變其物理或化學上的架構，例如已公開文獻 *Eashoo, M. et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1997, 35, 173.* 所揭示，其為合成含氟之聚亞醯胺材料，利用具有高陰電性的氟元素，將其摻入聚亞醯胺中以降低薄膜中之電子與離子之極化而可獲得介電常數為 2.5 至 2.8 的聚亞醯胺，但此含氟之聚亞醯胺材料的機械強度大幅下降且該聚合單體的價格昂貴，使這種材料產生應用上的困難；其次為 *Carter, K. R. et al.*，所提出的方法（請參閱 *Carter, K. R. et al.* 所發表的相關文獻，例如 *Adv. Mater., 1998, 10, 1049; Chem. Mater. 1997, 9, 105.; 1998, 10(1), 39; 2001, 13, 213.*），係使用可在特殊溫度下裂解之小分子材料，利用混合或反應之形式進入聚亞醯胺中，當進

行之熱處理溫度達到該小分子材料的熱裂解溫度（即約 250 - 300 °C）後，其於聚亞醯胺材料中形成了孔洞，藉由空氣（即，空氣之 $k = 1$ ）來降低其介電常數，而形成所謂之孔洞型材料，該材料之介電常數可降至 2.3 至 2.5 之間，但此一技術之問題包括，欲使小分子均勻地分散到聚亞醯胺材料中而且形成封閉式孔洞、克服孔洞大小不一及去除裂解後有機物之殘留等均有其難度，再者其孔洞型聚亞醯胺的機械性質不佳及低至無法測量、平坦化效果亦不理想。

有關聚亞醯胺材料之合成，聚亞醯胺之發現始於西元 1908 年，由 Bogert 及 Renshaw 以 4 - 胺基臨苯二甲酐 (4-amino phthalic anhydride) 或 4 - 胺基臨苯二甲酯 (dimethyl-4-aminophthalate) 進行內分子之內熔融聚縮合反應而得，但當時並未進一步地研究（詳 M.T. Bogert, and R.R. Renshaw, *J. Am. Chem. Sci.* 1908, 30, 1135），直到了 1950 年杜邦公司 (DuPont) 獲得了芳香族聚亞醯胺之專利、而 1960 年聚亞醯胺則被商品化地應用到高溫絕緣材料方面。有關聚亞醯胺之合成係為一典型之聚縮合 (polycondensation) 反應，如相關文獻 T.L. Porter et al., *J. Polymer Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1998, 36, 673 及 A. Okada et al., *Mater. Sci. Eng.*, 1995, 3, 109 所揭示，其製法可分兩階段進行，首先將二胺 (diamine) 和二酸酐 (dianhydride) 單體在極性溶劑中反應，形成聚亞醯胺之前驅物 (Precursor) 聚醯胺酸 (poly (amic acid), PAA)，然後再於高溫下 (300~400 °C) 進行亞醯胺化 (imidization)

) 反應，而使其脫水閉環轉化成為聚亞醯胺產物。

(三) 發明內容

本發明首要目的在於提供一種奈米複合材料，該複合材料係經由改質之多面體倍半矽氧烷寡聚物 (POSS) 與聚亞醯胺以共價鍵方式鍵結而成，因係共價鍵使繫著奈米孔洞之 POSS 接至聚亞醯胺之側鏈上，而使孔洞之分布均勻且分布數量可被調控，故具有一定程度之機械強度，且較習知之聚亞醯胺具有低的介電常數。再者，以該材料作為薄膜，可形成一自身自由薄膜 (self free-standing film)，即該絕緣膜具有一定之機械強度可與導體或基板剝離而不需基材支撐仍可保持完整性。

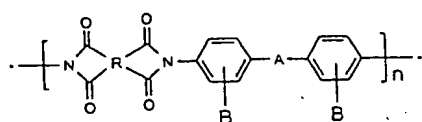
本發明之另一目的在於提供一種多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺奈米複合材料之合成方法，係先形成一孔洞型之無機氧化物寡聚物再與雙酸酐反應，或者直接與合成好的聚亞醯胺反應而形成的。

欲使含奈米孔洞之無機類整齊地之分布在聚亞醯胺中以降低介電常數，而無損害該聚亞醯胺之機械性質，係本案發明人潛心研究之目標。對於形成有機 - 無機奈米複合材料之許多應用中，因為多面體倍半矽氧烷寡聚物具有官能基而容易鍵結，例如，可單一官能基或可接枝單體、二官能基共單體、表面改良劑，或多官能基交聯劑以形成聚合物。舉例而言，多面體倍半矽氧烷寡聚物其中之一員，八聚物 $(RSiO_{1.5})_8$ ，其含有 0.3 至 0.4 奈米之孔洞，呈籠狀 (cage)，以矽原子為核心、立方體邊廓為氧原子所組成；

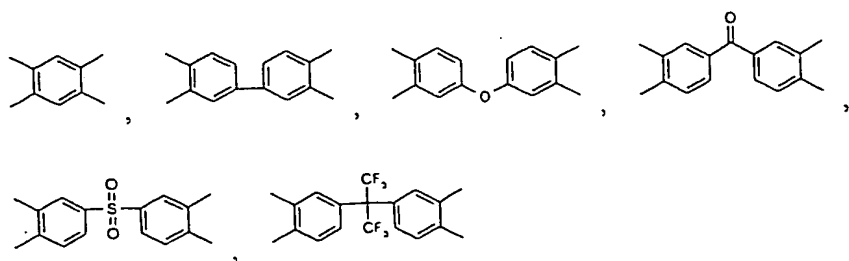
此處，R 基可與線性或熱固性聚合物反應，其合併了一些聚合物，例如丙烯酸系、苯乙烯系、環氧衍生物及聚乙烯等，而致有增強熱穩定及機械性質的效果。

發明人曾在研究中驗證了共價鍵地繫著奈米孔洞之 POSS 接至聚亞醯胺之末端基上而獲得低介電常數及可控制機械性質之事實。然其聚亞醯胺中之 POSS 最大接著量卻不超過 2.5 莫耳%，因為可作為聚合物之末端基是有限的。如果欲進一步降低聚亞醯胺之介電常數，則提昇共價鍵結之 POSS 數量是非常重要的，因此本發明中，我們改採共聚合方式，即，使含被界定架構之繫著 POSS 分子至預合成聚亞醯胺之側鏈上，而形成孔洞薄膜。由於側鏈數量大於末端基，我們可藉由改變在聚亞醯胺中 POSS 的比例，而獲得介電常數可變之材料其製造的許多優點。

本發明所用之聚亞醯胺係基材典型地具有如下式表示之聚合反應單元



其中，R 為：



其中，A 為：-O-、-S-、-CH₂-、C(CH₃)₂ 或 C(CF₃)₂

等；B 為：-H、-OH 或 -NH₂。

而本發明所用具反應性之多面體倍半矽氧烷寡聚物，其典型地可表示為化學式 $(\text{SiO}_{1.5})_n \text{R}_n - \text{R}'$ ， $n = 6, 8, 10, 12$ ，R 為含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基，R' 為 -R₁-B；R₁ 為含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基，而 B 為選自至少包括 -NH₂、-OH、-Cl、-Br、-I、或其他具有雙胺基之(2NH₂)衍生物例如 -R₁-N(-Ar-NH₂)₂、-R₁-O-Ar-CH(-Ar-NH₂)₂ 等具有反應性之官能基。

與上述習知用於降低聚亞醯胺介電常數之技術相較，本發明之複合材料係經改質之具有反應性無機寡聚物，藉著共價鍵方式規則且均勻地與聚亞醯胺基材鍵結而成，本發明複合材料之優點至少包括多面體倍半矽氧烷寡聚物在聚亞醯胺中之分散性，藉著改質多面體倍半矽氧烷寡聚物，以共價鍵結聚亞醯胺而有效改善；其次多面體倍半矽氧烷寡聚物的孔洞呈現均一性，其孔徑範圍約 0.3 至 0.4 奈米之間。至於有關該材料的合成方面，本發明所使用之多面體倍半矽氧烷寡聚物的起始劑之來源取得容易，可由 Hybrid Plastic 公司商業級成品代替；另外，本發明係利用傳統之聚亞醯胺合成方法，將表面具有 2NH₂-反應官能基之多面體倍半矽氧烷寡聚物(2NH₂-POSS)與雙酸酐直接反應而形成該奈米複合材料，故其合成技術亦臻成熟。

本發明之多面體倍半矽氧烷寡聚物/聚亞醯胺(PMDA-ODA)奈米複合材料的介電常數較一般的純聚亞醯胺(PMDA-ODA)的介電常數為低(例如，在本發明之實施例

與對照例中所顯示之測試結果，其中效果最爲明顯地由 3.26 降到 2.32)。其造成介電常數降低的原因包括：多面體倍半矽氧烷寡聚物所包含的奈米孔洞係均勻分散在聚亞醯胺中、多面體倍半矽氧烷寡聚物接在聚亞醯胺的末端或側鏈並形成自身排列架構 (self-assembled architecture) 時，可使聚亞醯胺分子鏈間之距離變得很大因而使得自由體積變大、及多面體倍半矽氧烷寡聚物的受極化程度比聚亞醯胺低等因素。

此處所謂之自身排列 (self-assembled)，類似親水性與疏水性之於生物化學中以蛋白質及分子合成細胞膜一般，該分子需要具有親水性與疏水性之區域，當置入水中後這些分子利用該親水性與疏水性之區域，而自動地形成更複雜且爲在生物學上有用之架構 (architecture)，這種過程謂之“自身排列”，不同點在於本發明複合材料之合成係利用多面體倍半聚矽氧烷籠狀架構中具有疏水性之區域來形成自身排列。

另一種相對性之說法爲“位置性排列” (positional assembly)，與“自身排列”不同，它需要經由人爲的方式如工程師以相當精確之方式控制每一獨立原子或分子之位置因而操控其排列方式，相對於“自身排列”，它是被動地，但需費時及費力而較不複雜的化學合成方法。

在本發明之實施例中，當添加少量多面體倍半矽氧烷寡聚物時，其奈米複合材料薄膜的楊氏模數 (young's modulus) 及最大應力 (maximum stress)，與純聚亞醯

胺薄膜是差不多的，然而隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加量增加，奈米複合材料薄膜的楊氏模數 (young's modulus)、最大應力 (maximum stress) 和最大伸長量 (maximum elongation) 等呈某一程度的下降，其原因為奈米複合材料薄膜的分子鏈之間的作用力會受到多面體倍半矽氧烷寡聚物影響而變弱 (因自由體積增加)。與其它類似低介電性材料比較，係因為其它低介電性材料的存在而使複合材料之介電常數降低，因此觀之，其低介電性質源自於組織結構之變為鬆散，例如利用溶膠-凝膠 (sol-gel) 法所製備的孔洞型矽氧烷 (HSSQ、MSSQ)，然而該較為鬆散之組織結構卻大部分無法形成自身自由薄膜而無法量測機械拉伸性質 (機械性質甚弱)。

另外，本發明之複合材料，其彈性模數 (reduced elastic modulus, E_1) 隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加量的增加而下降，這與機械拉伸測試結果的楊氏模數結果相似，但奈米複合材料之硬度值 (hardness, H) 倒沒有因為多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加而有所明顯改變，這與一般低介電性材料因為結構鬆散而硬度下降的情形不同，例如含有孔洞的二氧化矽的硬度值為一般二氧化矽的 $1/7$ 左右，這可能是因為多面體倍半矽氧烷寡聚物以共價鍵方式與聚亞醯胺結合且其以奈米級大小分散於聚亞醯胺中，所以不影響到材料之硬度值。

有關本發明之奈米複合材料的熱性質與吸濕性，其熱性質隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加量的增加而下降，

這是因爲多面體倍半矽氧烷寡聚物本身的熱性質較聚亞醯胺差。另外，在低含量多面體倍半矽氧烷寡聚物添加時，其吸濕量較純聚亞醯胺(PMDA-ODA)爲多，而在高含量添加時，其吸濕量則較純聚亞醯胺(PMDA-ODA)爲小，這可能是因爲一方面多面體倍半矽氧烷寡聚物的加入使得聚亞醯胺分子鏈較爲鬆散，水氣較易吸附在材料中，以及另一方面多面體倍半矽氧烷寡聚物之旁接之脂肪族具疏水性及其吸濕量比聚亞醯胺低等二種因素之綜合影響。

本發明之另一目的爲提供一種具有反應性多面體倍半矽氧烷寡聚物及其合成。本發明所用具反應性之多面體倍半矽氧烷寡聚物，其典型地可表示爲化學式

$(\text{SiO}_{1.5})_n \text{R}_n - \text{R}'$ ， $n = 6, 8, 10, 12$ ， R 爲含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基， R' 爲 $-\text{R}_1 - \text{B}$ ； R_1 爲含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基，而 B 爲選自至少包括 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、或其他具有雙胺基之 (2NH_2) 衍生物例如 $-\text{R}_1 - \text{N}(-\text{Ar} - \text{NH}_2)_2$ 、 $-\text{R}_1 - \text{O} - \text{Ar} - \text{CH}(-\text{Ar} - \text{NH}_2)_2$ 等具有反應性之官能基。其製備方式爲，以 Cl 爲反應性官能基爲例，將 trichloro(4-(chloromethyl)-phenyl)silane、cyclohexyltrisilanol-POSS 及 triethylamine 置於裝有無水 THF 溶劑之瓶中，接著，在通入氮氣之狀態下攪拌反應約 2 小時，然後過濾以除去 HNEt_3Cl 。最後，再將濾液滴入 acetonitrile 溶液中以產生沉澱物，將該沉澱物過濾烘乾便可得到表面具有 Cl 爲反應性官能基之多面體倍半矽氧寡聚物。採用 NH_2 基作爲反應性官能基，與以 Cl 不

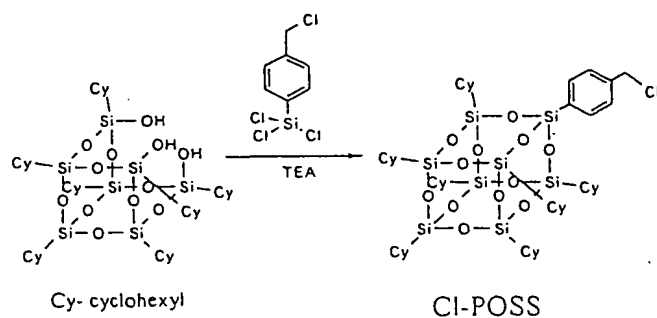
同的是， NH_2 基具有較 Cl 更多反應物種之選擇性，特別是大多數之酸酐。

本發明之另一目的為提供一種無機分子簇在聚亞醯胺中分散性之改良方法。多面體倍半矽氧烷寡聚物/聚亞醯胺之奈米複合材料為一自身排列 (self-assembled) 系統，多面體倍半矽氧烷寡聚物係以規則且均勻地分散於聚亞醯胺中，而且繫在不同聚亞醯胺為主鏈之 POSS 係以籠狀之極性區域而呈自動地排列，因此藉由共價鍵方式所形成之自身排列系統，將可以有效且均勻地控制多面體倍半矽氧烷寡聚物在聚亞醯胺中的分散性。

(四) 實施方式

本發明揭示如下列之實施例，但不受該實施例所侷限。

實施例 1 (表面具有 Cl 反應性官能基之多面體倍半矽氧烷寡聚物之製備)



1. 將 trichloro(4-(chloromethyl)-phenyl)silane(1.00 ml; 5.61 mmol)、cyclohexyltrisilanol-POSS(5.00 g;

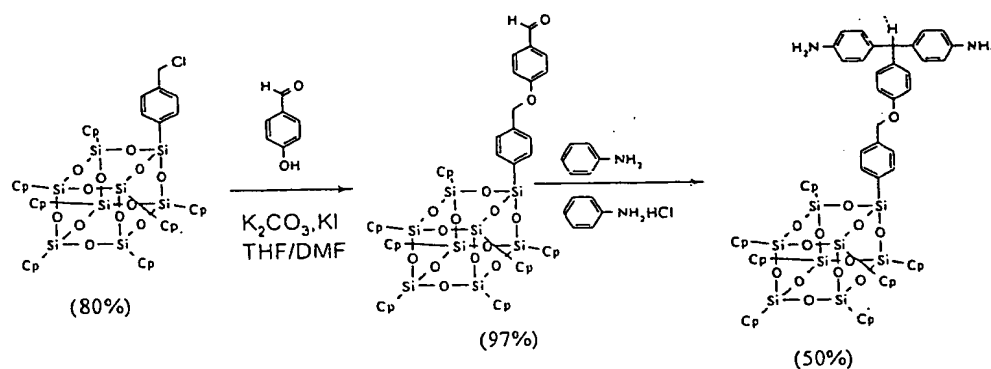
2.11 mmol) 及 triethylamine (2.2 ml; 15.41 mmol)

放入裝有 30.0 ml 無水 THF 溶劑之三頸瓶中。

2. 接著，在通入氮氣之狀態下攪拌反應約 2 小時，然後過濾以除去 HNEt_3Cl 。

3. 將濾液滴入 acetonitrile 溶液中以產生沉澱物，將該沉澱物過濾烘乾便可得到表面具有 Cl 反應性官能基之多面體倍半矽氧寡聚物 4.61 g (固含量為 80%)。

實施例 2 (表面具有 2NH_2 反應性官能基之多面體倍半矽氧寡聚物之製備)



1. 將 4-Hydroxybenzaldehyde (0.14g; 1.06mmol) 及 K_2CO_3 (0.32g; 0.98mmol) 放入裝有無水 DMF (10.0 ml) 溶劑之三頸瓶中。

2. 接著，在通入氮氣之狀態下加熱至 80°C 並攪拌反應約 1 小時，然後將溶在 10 ml 無水之 THF 中之 Cl-POSS (1.00 g; 0.80 mmol) 和 NaI (0.14 g; 0.98mmol) 加入三頸瓶中反應 4 小時。

3. 將反應液滴入水中用 dichloromethane 萃取三次 ($3 \times$

15.0 ml) 後，將有機層濃縮產生之淡黃色粉末烘乾。

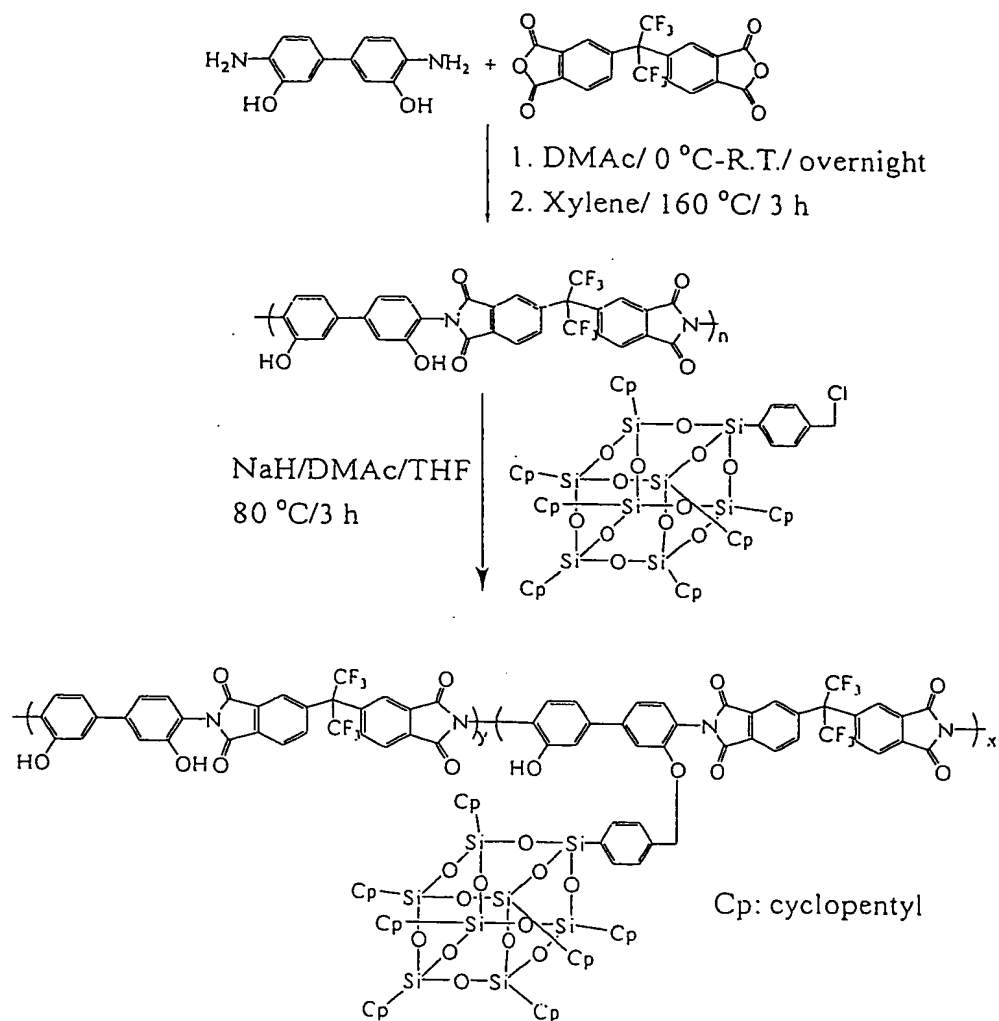
4. 將 aniline(3.14g ;34.5mmol)、aniline hydrochloride (0.08g ;0.59mmol)和步驟 3 的黃色粉末 (1.22g;10.0 mmol) 加入三頸瓶中加熱溶解。
5. 將混合液加熱至 150℃ 反應 1 小時後，以減壓蒸餾法移除 aniline。
6. 經管柱層析分離出表面具有 2NH₂ 反應性官能基之多面體倍半矽氧寡聚物 (固含量為 50%)。

對照例 1 (聚醯胺酸 (polyamic acid) 之合成)

1. 在室溫下，使用三頸瓶並通以氮氣，將 0.0147mole 的 4,4'-oxydianiline(ODA) 二苯胺溶入 32.94 g 之 N,N-dimethylacetamide(DMAc)中，待 ODA 完全溶解之後再分批將 0.015 mole 的 pyromellitic dianhydride(PMDA) 二酸酐分批加入，直至 PMDA 完全溶解後，繼續攪拌 1 小時，而形成黏稠狀之聚醯胺酸溶液 (固含量為 11~16%)。
2. 利用刮刀 (doctor blade) 塗布的方式，將上述之聚醯胺酸溶液塗布於玻璃板上成膜，以 2℃/min. 之升溫速率並各於 100、150、200、及 250℃ 分別維持定溫 1 小時，而再於 300℃ 處維持 30 分鐘，如此可使聚醯胺酸溶液脫水閉環、並形成聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 薄膜。

實施例 3 (帶有 OH 基之聚亞醯胺與具有 Cl 官能基之多面體倍半矽氧寡聚物 (Cl-POSS) 反應而合成奈米複

合材料) ,

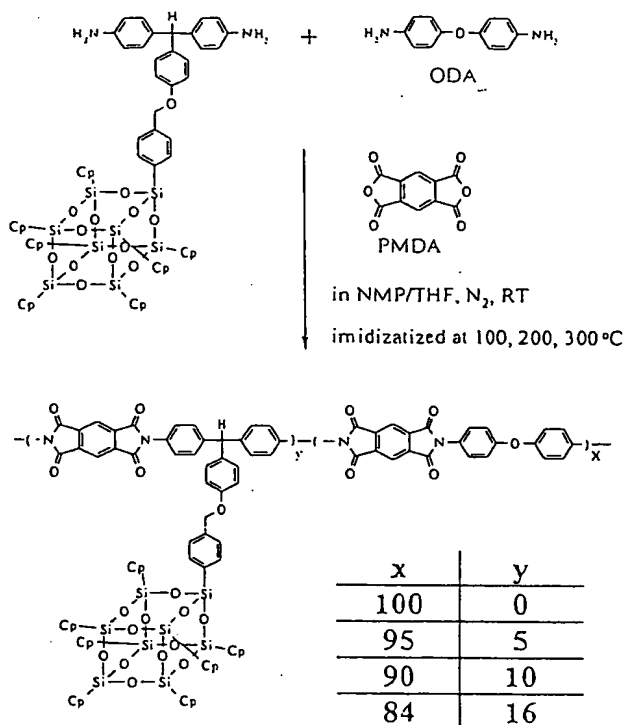


1. 在室溫下，使用三頸瓶並通以氮氣，將 18.50mmole 的 3,3'-dihydroxy- 4,4'-diaminobiphenyl(HAB)溶入 90.83 g 之 N,N-dimethylacetamide(DMAC)中，待 HAB 完全溶解之後再分批將 18.88 mmole 的 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane

dianhydride(6FDA)二酸酐分批加入，直至 6FDA 完全溶解後，繼續攪拌 1 小時，而形成黏稠狀之聚醯胺酸溶液(固含量為 11~16%)。

2. 將無水 xylene(30 ml)加入三頸瓶中加熱至 160℃以進行亞醯胺化 3 小時。
3. 將反應液滴入水中，使聚亞醯胺沉澱，並於真空烘箱中烘乾約 12 小時。
4. 將聚亞醯胺(6FDA-HAB)溶入 DMAc/THF 中，加入不同配比的 NaH，在室溫下反應 0.5 小時，將與 NaH 等莫耳數具有 Cl 官能基之多面體倍半矽氧寡聚物(Cl-POSS)加入於 70℃下反應 2 小時。
5. 將反應液滴入水中，將沉澱物於真空烘箱中烘乾。
6. 利用刮刀(doctor blade)塗布的方式，將上述之多面體倍半矽氧寡聚物/聚醯胺酸之複合材料塗布於玻璃板上成膜，逐步升溫並各於 100、200 及 250℃分別維持定溫 1 小時，如此可形成多面體倍半矽氧寡聚物/聚亞醯胺(6FDA-HAB)之奈米複合材料薄膜。

實施例 4 (表面具有 2NH₂ 反應性官能基之多面體倍半矽氧寡聚物(2NH₂-POSS)/聚亞醯胺(PMDA-ODA)奈米複合材料之合成)



1. 在室溫下，使用三頸瓶並通以氮氣，將總量為 0.0147mole 而不同莫耳配比的 ODA 和 2NH₂-POSS(95/5、90/10、84/16) 溶入 NMP/THF(2/1)中，待 ODA 完全溶解之後再分批將 0.015 mole 的 PMDA 加入，直至 PMDA 完全溶解後，繼續攪拌 8 小時，而形成黏稠狀之聚醯胺酸溶液(固含量為 11%)。
2. 利用刮刀(doctor blade)塗布的方式，將上述之多面體倍半矽氧寡聚物/聚醯胺酸複合材料塗布於玻璃板上成膜，以 2 °C/min. 之升溫速率並各於 100、150、200、及 250 °C 分別維持定溫 1 小時，而再於 300 °C 處維持 30 分鐘，如此可使多面體倍半矽氧寡聚物/聚醯胺酸混合物脫水閉環、並形成多面體倍半矽氧寡聚物/聚醯亞胺(PMDA-ODA)之奈米複合材料薄膜。

實施結果

第 1 圖和第 2 圖所示為實施例 3、4 之多面體倍半矽氧烷寡聚物與多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料薄膜的 X-ray 繞射圖譜。由圖中得知，多面體倍半矽氧烷寡聚物的分子大小為 1.2 nm 左右並且呈現結晶體結構。另外，多面體倍半矽氧烷寡聚物在多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料薄膜中仍呈現結晶體之結構，在此結構中呈現一大小約為 0.3 - 0.4 nm 的孔洞。

第 3 圖所示為實施例 3、4 之架構示意圖，其呈現自身排列架構，含約 0.3 至 0.4 奈米孔洞之籠狀 POSS 與不同聚亞醯胺主鏈上之籠狀 POSS 以極性區域形成該結晶體構造。

第 4 圖和第 5 圖為實施例 3 的剖面場發射掃描式電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡影像圖，第 4 圖可以發現有大小約 10 nm 的顆粒以略帶有規則性均勻分散於聚亞醯胺中，由第 5 圖可發現整個多面體倍半矽氧烷寡聚物的分散情形，圖中影像較黑的部分為多面體倍半矽氧烷寡聚物造成的影像，由圖得知，多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料為一自身排列系統 (self-assembled system)，但因為合成方式的關係，奈米複合材料在形成後必須以沈澱法除去副產物，必須再一次溶解、成膜，所以其聚焦顆粒較大 (10 nm 左右)。

第 6 圖為實施例 4 的穿透式電子顯微鏡影像圖，由圖可發現整個多面體倍半矽氧烷寡聚物的分散情形，圖中影像黑色線條的部分 (寬約為 2 nm) 為多面體倍半矽氧烷寡聚物

造成的影像，以規則且均勻地分散於聚亞醯胺中。多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 之奈米複合材料為一自身排列系統 (self-assembled system)，由此可知藉由共價鍵方式形成之奈米複合材料，將可以有效地控制多面體倍半矽氧烷寡聚物在聚亞醯胺的分佈。

表 1 為對照例 1、及實施例 3、4 的介電常數表。在實施例 3 中，奈米複合材料的介電常數隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物莫耳數的增加而下降。實施例 4 中，不同組成的多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 之奈米複合材料的介電常數均較對照例 1 之純聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 的介電常數為低。

表 2 為對照例 1 的聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 及實施例 3、4 的多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料的機械拉伸性質分析數據，在添加少量多面體倍半矽氧烷寡聚物時，其奈米複合材料薄膜的楊氏模數 (young's modulus) 和最大應力 (maximum stress)，與純聚亞醯胺薄膜差不多，然而隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加比例的增加，奈米複合材料薄膜的楊氏模數 (young's modulus)、最大應力 (maximum stress) 和最大伸長量 (maximum elongation) 則呈某一程度的下降，其原因為奈米複合材料薄膜的分子鏈之間的作用力受到多面體倍半矽氧烷寡聚物的影響而變弱 (因自由體積增加)。又，與其它低介電材料比較，因為其它低介電材料為達使其介電常數更低的目的，故其採用，例如利用溶膠-凝膠 (sol-gel) 法

所製備的孔洞型矽氧烷 (HSSQ、MSSQ)，一般而言所得之組織結構較為鬆散，且大部分都無法完成機械拉伸性質之量測。

表 3 為實施例 3、4 多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 奈米複合材料的表面壓痕硬度測試分析結果。其等效彈性模數 (Reduced elastic modulus, E_r) 隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加量之增加而下降，這與機械拉伸測試結果的楊氏模數結果相似，但奈米複合材料之硬度值 (hardness, H) 沒有因為多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加而有所明顯改變，這與一般低介電性材料因為結構鬆散而硬度下降結果不同，例如含有孔洞的二氧化矽的硬度值為一般二氧化矽的 $1/7$ 左右。這可能是因為多面體倍半矽氧烷寡聚物以共價鍵方式與聚亞醯胺結合且其以奈米級大小分散於聚亞醯胺中，所以不影響材料之硬度值。

表 4 為實施例 3、4 多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 奈米複合材料的熱性質與吸濕性量測，其熱性質隨著多面體倍半矽氧烷寡聚物的添加量的增加而下降，這是因為多面體倍半矽氧烷寡聚物本身的熱性質較聚亞醯胺差。另外，由表中可以發現在低含量多面體倍半矽氧烷寡聚物添加時其吸濕量較聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 多，高含量添加時，其吸濕量較聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 小，這可能是因為有兩個因素的影響，一為多面體倍半矽氧烷寡聚物的加入使得聚亞醯胺分子鏈較為鬆散，水氣較易吸附在材料中；二為多面體倍半矽氧烷寡聚物的吸濕量比聚亞醯胺低

。低含量的添加對聚亞醯胺分子鏈的作用力便有相當程度影響(可由複合材料玻璃轉移溫度(T_g)的差異得知)，所以當因素一的影響大於因素二，則吸濕量增加，當含量增加時，因素二的影響大於因素一，則吸濕量下降。

表 1

多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺
(PMDA-ODA)之奈米複合材料的介電常數

	mol% of POSS in polyimide	介電常數
實施例 3	0	3.35 ± 0.16
實施例 3	10	2.83 ± 0.04
實施例 3	22	2.67 ± 0.07
實施例 3	35	2.40 ± 0.04
	mol% of POSS in polyimide	介電常數
對照例 1	0	3.26 ± 0.09
實施例 4	5	2.86 ± 0.04
實施例 4	10	2.57 ± 0.08
實施例 4	16	2.32 ± 0.05

表 2

多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺 (PMDA - ODA) 之奈米複合材料的機械性質分析

	mol% of POSS in polyimide	wt% of POSS in polyimide (%)	楊氏模數 (GPa)	斷裂 伸長量 (%)	最大應力 (MPa)
對照例 3	0	0	1.86± 0.08	5± 1	59.2± 7.7
實施例 3	10	14.3	1.85± 0.09	4± 1	45.1± 5.1
實施例 3	22	26.5	1.20± 0.02	3± 1	22.3± 4.9
實施例 3	35	36.7	0.61± 0.07	2± 1	11.2± 3.9

	mol% of POSS in polyimide	wt% of POSS in polyimide (%)	楊氏模數 (GPa)	斷裂 伸長量 (%)	最大應力 (MPa)
對照例 1	0	0	1.60± 0.07	6± 1	50.9± 1.2
實施例 4	5	14.2	1.58± 0.08	5± 1	48.9± 5.1
實施例 4	10	26.6	1.43± 0.07	4± 1	46.4± 7.9
實施例 4	16	39.4	1.25± 0.04	2± 1	20.4± 1.1

表 3

多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺 (PMDA-ODA) 之奈米複合材料的表面壓痕硬度測試分析

	mol% of POSS in Polyimide	等效彈性 模數 (GPa)	表面 硬度 (GPa)	最大 位移 (nm)
對照例 1	0	1.86± 0.8	0.15± 0.01	-
實施例 3	10	1.85± 0.09	0.11± 0.02	-
實施例 3	22	1.20± 0.02	0.07± 0.01	-
實施例 3	35	0.61± 0.07	0.06± 0.02	-

	mol% of POSS in Polyimide	等效彈性 模數 (GPa)	表面 硬度 (GPa)	最大 位移 (nm)
對照例 1	0	4.4± 0.1	0.23± 0.01	361.3± 4.3
實施例 4	5	4.3± 0.1	0.23± 0.02	363.4± 3.5
實施例 4	10	4.2± 0.1	0.22± 0.01	370.0± 5.4
實施例 4	16	4.0± 0.1	0.21± 0.02	378.9± 3.9

表 4

多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺 (PMDA - ODA) 之奈
米複合材料的熱性質與吸濕性

	mol% of POSS in Polyimide	Td(°C)at 5 wt% loss	Tg(°C)	吸濕量 (%)
對照例 1	0	430.2	359.3	-
實施例 3	10	415.1	355.1	-
實施例 3	22	407.9	350.5	-
實施例 3	35	405.7	337.6	-
	mol% of POSS in Polyimide	Td(°C)at 5 wt% loss	Tg(°C)	吸濕量 (%)
對照例 1	0	604.6	350.7	1.8
實施例 4	5	583.7	316.6	2.0
實施例 4	10	552.4	308.1	2.3
實施例 4	16	534.5	303.9	1.4

(五) 圖式簡單說明

第 1 圖為實施例 3 之多面體倍半矽氧寡聚物、與多面體倍半矽氧寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料薄膜之 X 光繞射圖；其中 (a) 6FDA-HAB, (b) 10 mole % Cl-POSS/6FDA-HAB, (c) 22 mole % Cl-POSS/6FDA-HAB, (d) 35 mole % Cl-POSS/6FDA-HAB, and (e) Cl-POSS。

第 2 圖為實施例 4 之多面體倍半矽氧寡聚物、與多面體倍半矽氧寡聚物 / 聚亞醯胺之奈米複合材料薄膜之 X 光繞射圖；其中 (a) PMDA-ODA, (b) 5 mole % 2NH₂-POSS/PMDA-ODA, (c) 10 mole % 2NH₂-POSS/PMDA-ODA, (d) 16 mole % 2NH₂-POSS/PMDA-ODA, and (e) 2NH₂-POSS。

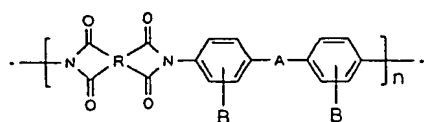
第 3 圖為在聚亞醯胺主鏈繫著籠狀 POSS 且呈自身排列架構之示意圖；其中籠狀 POSS 所含孔洞大小為 0.3 至 0.4 奈米。

第 4、5 圖為實施例 3 之剖面場發射掃描式電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡之影像圖。

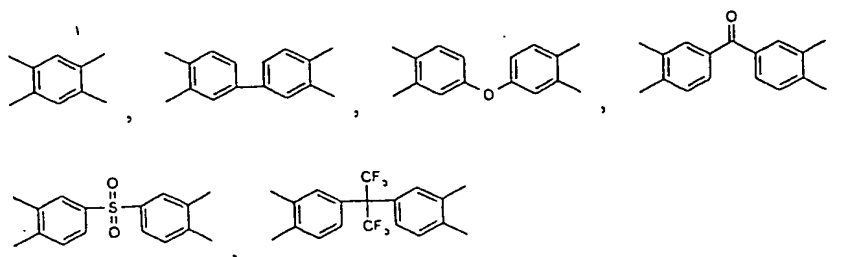
第 6 圖為實施例 4 之穿透式電子顯微鏡之影像圖。

拾、申請專利範圍：

1. 一種奈米複合材料，該複合材料係由係由經改質之多面體倍半矽氧烷寡聚物 (POSS) 與聚亞醯胺以共價鍵方式鍵結，並成為一自身排列系統，具有低的介電常數及一定之機械性質。
2. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中多面體倍半矽氧烷寡聚物具有反應性之官能基，典型地可表示為化學式 $(\text{SiO}_{1.5})_n \text{R}_{n-1} \text{R}'$ ， $n=6, 8, 10, 12$ ， R 為含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基， R' 為 $-\text{R}_1-\text{B}$ ； R_1 為含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基，而 B 為選自至少包括 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、或其他具有雙胺基之 (2NH_2) 衍生物例如 $-\text{R}_1-\text{N}(-\text{Ar}-\text{NH}_2)_2$ 、 $-\text{R}_1-\text{O}-\text{Ar}-\text{CH}(-\text{Ar}-\text{NH}_2)_2$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之複合材料，其中聚亞醯胺材典型地具有如下式表示之聚合單元



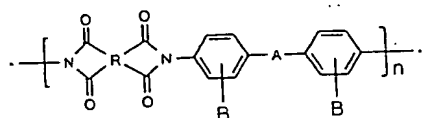
其中， R 為：



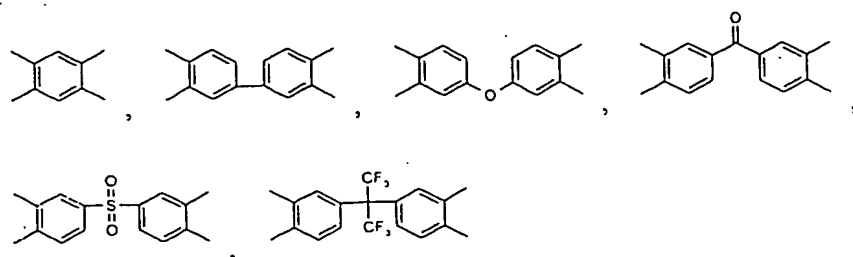
其中， A 為： $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 或 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$

；B 為：-H、-OH 或 -NH₂。

4. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中該複合材料之介電常數可降低至 2.3。
5. 一種多面體倍半矽氧烷寡聚物 / 聚亞醯胺奈米複合材料之合成方法，包括形成一孔洞型之無機氧化物寡聚物，再與雙酸酐反應，或者直接與合成好的聚亞醯胺反應，其特徵在於以共價鍵地使繫著奈米孔洞之 POSS 接至聚亞醯胺之側鏈基。
6. 如申請專利範圍第 5 項之合成方法，其中無機氧化物寡聚物具有反應性之官能基，典型地可表示為化學式 (SiO_{1.5})_nR_{n-1}R'，n=6, 8, 10, 12，R 為含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基，R' 為 -R₁-B；R₁ 為含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基，而 B 為選自至少包括 -NH₂、-OH、-Cl、-Br、-I、或其他具有雙胺基之 (2NH₂) 衍生物例如 -R₁-N(-Ar-NH₂)₂、-R₁-O-Ar-CH(-Ar-NH₂)₂。
7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之合成方法，其中聚亞醯胺材典型地具有如下式表示之聚合單元



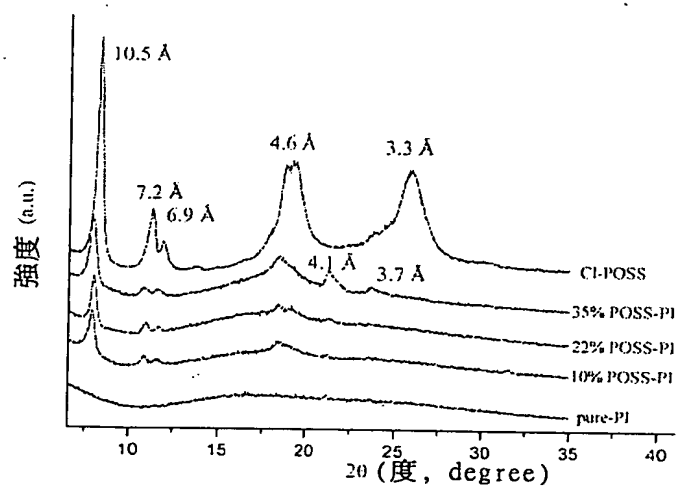
其中，R 為：



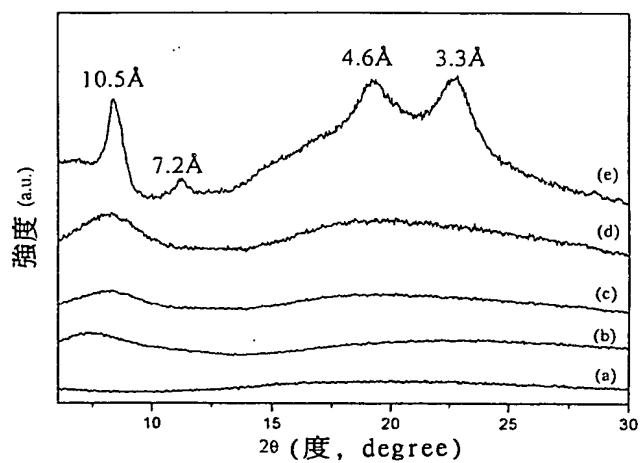
其中，A 爲：-O-、-S-、-CH₂-、C(CH₃)₂ 或 C(CF₃)₂；
B 爲：-H、-OH 或 -NH₂。

8. 一種降低聚亞醯胺介電常數之方法，包括形成一孔洞型含胺基之無機氧化物寡聚物，再與雙酸酐反應，或者直接與合成好的聚亞醯胺反應，其特徵在於：該繫著孔洞之無機氧化物寡聚物以共價鍵規則地結合至聚亞醯胺中，且成爲一自身排列系統。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其應用於改良無機分子簇在聚亞醯胺中之分散性或排列方式。
10. 一種製備多面體倍半矽氧烷寡聚物之前驅物，該前驅物，其典型地可表示爲化學式 (SiO_{1.5})_nR_{n-1}R'，
n = 6, 8, 10, 12，R 爲含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基，
R' 爲 -R₁-B；R₁ 爲含碳原子數 1 至 6 之烷基或苯基，
而 B 爲選自至少包括 -NH₂、-OH、-Cl、-Br、-I、
或其他具有雙胺基之 (2NH₂) 衍生物例如 -R₁-N(-Ar-NH₂)₂、
-R₁-O-Ar-CH(-Ar-NH₂)₂ 具有反應性之官能基。

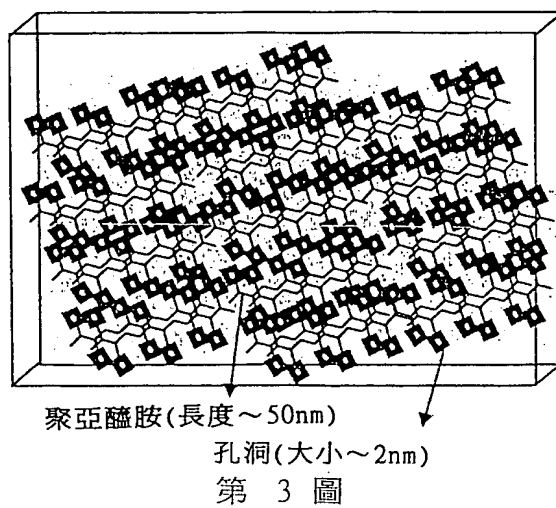
拾壹、圖式：



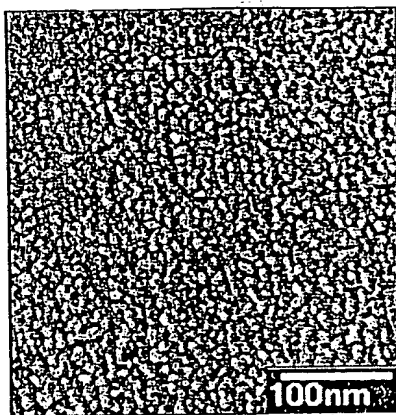
第 1 圖



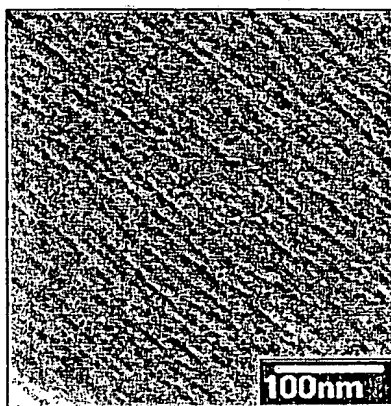
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖